

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
16. Dezember 2004 (16.12.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/107861 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **A01N 25/30**, 57/20, C11D 1/65, 1/94 // (A01N 57/20, 25;30)

(74) Anwalt: **PACZKOWSKI, Marcus**; Clariant Service GmbH, Patente, Marken, Lizizenzen, Am Unisys-Park 1, 65843 Sulzbach (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/005846

(81) Bestimmungsstaaten (*soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SI, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(22) Internationales Anmeldedatum:
29. Mai 2004 (29.05.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
103 25 197.9 4. Juni 2003 (04.06.2003) DE

(84) Bestimmungsstaaten (*soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart*): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): **CLARIANT GMBH** [DE/DE]; Brüningstrasse 50, 65929 Frankfurt am Main (DE).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.



A1

WO 2004/107861 A1

(54) Title: PREPARATIONS COMPRISING QUATERNARY AMMONIUM COMPOUNDS AND ANIONIC SURFACTANTS

(54) Bezeichnung: ZUBEREITUNGEN ENTHALTEND QUATERNÄRE AMMONIUMVERBINDUNGEN UND ANIONISCHE TENSIDE

(57) Abstract: Preparations are disclosed, comprising A) one or more pesticides and/or one or more phytohormones, B) one or more quaternary ammonium compounds and C) one or more anionic surfactants.

(57) Zusammenfassung: Es werden Zubereitungen beschrieben, die A) ein oder mehrere Pestizide und/oder ein oder mehrere Phytohormone, B) eine oder mehrere quaternäre Ammoniumverbindungen und C) ein oder mehrere anionische Tenside enthalten.

Beschreibung

Zubereitungen enthaltend quarternäre Ammoniumverbindungen und anionische Tenside

5

Die Erfindung betrifft die Verbesserung der Wirkung der biologischen Aktivität von Pflanzenschutzmitteln bzw. Pestiziden (z.B. Akarizide, Bakterizide, Fungizide, Herbizide, Insektizide, Molluskide, Nematizide und Rodentizide) und Phytohormonen in Gegenwart einer Mischung aus einer quaternären

10 Ammoniumverbindung und einem anionischen Tensid.

Pflanzenschutzmittel bzw. Pestizide sind chemische oder natürliche Substanzen, die in Pflanzenzellen, -gewebe oder parasitäre Organismen in oder auf der Pflanze eindringen und diese schädigen oder zerstören.

15

Den größten Anteil an Pestiziden stellen Herbizide dar, gefolgt von Insektiziden und Fungiziden. Die wichtigsten Herbizide sind chemische Substanzen, die auf das Transportsystem von Pflanzen, beispielsweise durch eine Hemmung von Photosynthese, Fettsäurebiosynthese oder Aminosäurebiosynthese, einwirken

20 und zur Hemmung von Keimbildung und Wachstum bis zum Absterben der Pflanze führen.

Phytohormone steuern physiologische Reaktionen, wie Wachstum, Blührhythmus, Zellteilung und Samenreifung.

25

Um zu gewährleisten, dass Pestizide und Phytohormone technisch anwendbar sind und die biologische Wirksamkeit optimal ausgenutzt wird, werden bei der Zubereitung der Mittel enthaltend diese Substanzen Hilfsstoffe, meist Tenside als Emulgatoren, Netz- oder Haftmittel, zugesetzt.

30

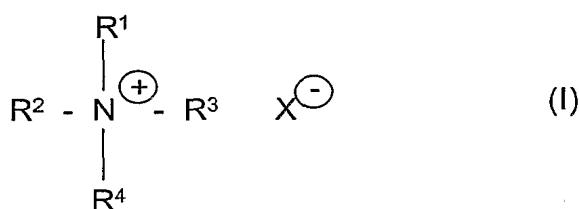
Die Schrift US 5,858,921 lehrt, dass man die Konzentration von Glyphosat ohne Verminderung der biologischen Aktivität reduzieren kann, wenn man der Formulierung wasserlösliche, langkettige Alkyldimethylaminoxide und

wasserlösliche quaternäre Alkylammoniumhalogenide zusetzt. In US 5,750,468 werden Glyphosat-Formulierungen beschrieben, die als Adjunkt tertiäre oder quaternäre Etheramine enthalten. Gutes Netz- und Adsorptionsvermögen zeigen Organosilikone, wie zahlreiche Schriften belegen, beispielsweise WO 99/56543 5 und US 5,821,195. Nachteilig ist die Hydrolyseempfindlichkeit der Silikone, sowohl im sauren Medium bei pH 2 bis 5, als auch unter basischen Bedingungen.

Es bestand die Aufgabe, neue Hilfsmittel für Pestizide und/oder Phytohormone zu entwickeln, die deren Aktivität steigern, in ähnlichem Maße wie Silikontenside die 10 Oberflächenspannung der diese Substanzen enthaltenden wässrigen Mittel stark reduzieren ohne sich unter sauren oder alkalischen Bedingungen zu zersetzen, sowie wirtschaftlich, einfach zu handhaben und für Mensch und Umwelt gut verträglich sind.

15 Überraschend wurde gefunden, dass diese Aufgabe gelöst wird, wenn die Hilfsmittel aus einer Kombination aus

I) einer oder mehreren Verbindungen der Formel I



20

worin R^1 eine lineare oder verzweigte Alkylgruppe mit 5 bis 22 Kohlenstoffatomen, eine Alkenylgruppe mit 5 bis 22 Kohlenstoffatomen, eine Alkylamidopropylgruppe mit 5 bis 22 Kohlenstoffatomen in der Alkylgruppe, eine Alkenylamidopropylgruppe 25 mit 5 bis 22 Kohlenstoffatomen in der Alkenylgruppe, eine Alkoxypropylgruppe mit 5 bis 22 Kohlenstoffatomen in der Alkoxygruppe oder eine Alkenyloxypropylgruppe mit 5 bis 22 Kohlenstoffatomen in der Alkenyloxygruppe bedeutet, R^2 eine Alkylgruppe mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen oder eine Alkenylgruppe mit 2 bis 22 Kohlenstoffatomen ist, R^3 eine Alkylgruppe mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen oder

eine Alkenylgruppe mit 2 bis 22 Kohlenstoffatomen bedeutet oder eine für R⁴ angegebene Bedeutung annehmen kann, wobei R³ und R⁴ in diesem Fall nicht gleich sein müssen, R⁴ eine Gruppe der Formel -A-(OA)_n-OH ist, wobei A -C₂H₄- und/oder -C₃H₆- bedeutet und n eine Zahl von 0 bis 60, vorzugsweise von 0 bis
 5 20, ist und X⁻ ein beliebiges Anion ist, vorzugsweise Chlorid, Bromid, Iodid, Fluorid, Sulfat, Hydrogensulfat, Carbonat, Hydrogencarbonat, Phosphat, Mono- und Di-Hydrogenphosphat, Pyrophosphat, Metaphosphat, Nitrat, Methylsulfat, Phosphonat, Methylphosphonat, Methandsulfonat, Methylsulfonat, Ethansulfonat oder ein anionischer Rest der Formeln R⁶SO₃[⊖], R⁷SO₄[⊖] oder R⁶COO[⊖], worin R⁶
 10 und R⁷ unabhängig voneinander jeweils eine Alkylgruppe mit 8 bis 20, vorzugsweise 10 bis 18 Kohlenstoffatomen bedeuten, und R⁷ zusätzlich auch eine Alkylphenylgruppe mit 7 bis 18 Kohlenstoffatomen in der Alkylgruppe sein kann, und

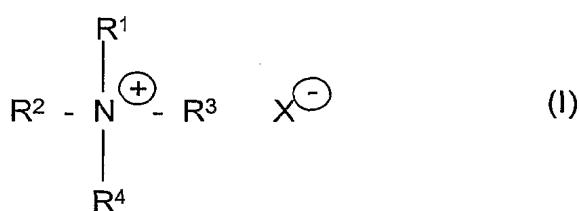
15 II) ein oder mehreren anionischen Tensiden

ausgewählt werden.

Gegenstand der Erfindung sind Zubereitungen enthaltend

20

- A) ein oder mehrere Pestizide und/oder ein oder mehrere Phytohormone,
- B) eine oder mehrere quaternäre Ammoniumverbindungen der Formel I



25

worin

R¹ eine lineare oder verzweigte Alkylgruppe mit 5 bis 22 Kohlenstoffatomen, eine Alkenylgruppe mit 5 bis 22 Kohlenstoffatomen, eine Alkylamidopropylgruppe mit 5 bis 22 Kohlenstoffatomen in der Alkylgruppe, eine Alkenylamidopropylgruppe mit 5 bis 22 Kohlenstoffatomen in der Alkenylgruppe, eine Alkoxypropylgruppe mit 5 bis 22 Kohlenstoffatomen in der Alkoxygruppe oder eine Alkenyloxypropylgruppe mit 5 bis 22 Kohlenstoffatomen in der Alkenyloxygruppe bedeutet,

R² eine Alkylgruppe mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen oder eine Alkenylgruppe mit 2 bis 22 Kohlenstoffatomen ist,

10

R³ eine Alkylgruppe mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen oder eine Alkenylgruppe mit 2 bis 22 Kohlenstoffatomen ist oder eine für R⁴ angegebene Bedeutung annehmen kann, wobei R³ und R⁴ in diesem Fall nicht gleich sein müssen,

15 R⁴ eine Gruppe der Formel -A-(OA)_n-OH ist, wobei A -C₂H₄- und/oder -C₃H₆- bedeutet und n eine Zahl von 0 bis 60, vorzugsweise von 0 bis 20 ist, und

X⁻ ein beliebiges Anion ist, vorzugsweise Chlorid, Bromid, Iodid, Fluorid, Sulfat, Hydrogensulfat, Carbonat, Hydrogencarbonat, Phosphat, Mono- und Di-Hydrogenphosphat, Pyrophosphat, Metaphosphat, Nitrat, Methylsulfat, Phosphonat, Methylphosphonat, Methandsulfonat, Methylsulfonat, Ethansulfonat oder ein anionischer Rest der Formeln R⁶SO₃[⊖], R⁷SO₄[⊖] oder R⁶COO[⊖], worin R⁶ und R⁷ unabhängig voneinander jeweils eine Alkylgruppe mit 8 bis 20, vorzugsweise 10 bis 18 Kohlenstoffatomen bedeuten, und R⁷ zusätzlich auch eine Alkylphenylgruppe mit 7 bis 18 Kohlenstoffatomen in der Alkylgruppe sein kann,

20 und

C) ein oder mehrere anionische Tenside.

30

Die erfindungsgemäßen Zubereitungen bewirken schon bei niedrigen Konzentrationen eine Reduzierung der Oberflächenspannung von Wasser deutlich

unter 30 mN/m bei 25°C und weisen eine hohe Hydrolysestabilität im pH Bereich von 4 bis 9 auch bei erhöhten Temperaturen auf.

- Die erfindungsgemäßen Zubereitungen können Wirkstoffe aus der Gruppe der
- 5 Herbizide, Insektizide, Fungizide, Akarizide, Bakterizide, Molluskide, Nematizide und Rodentizide enthalten. Bevorzugt sind Herbizidformulierungen. Geeignete Herbizide sind, ohne die Erfindung auf diese einzuschränken, Acifluorfen, Asulam, Benazolin, Bentazone, Bilanafos, Bromacil, Bromoxynil, Chloramben, Clopyralid, 2,4-D, 2,4-DB, Dalapon, Dicamba, Dichlorprop, Diclofop, Endothall, Fenac,
- 10 Fenoxyprop, Flamprop, Fluazifop, Flumiclorac, Fluoroglycofen, Fomesafen, Fosamine, Glufosinate, Haloxyfop, Imazapic, Imazamethabenz, Imazamox, Imazapyr, Imazaquin, Imazethapyr, Ioxynil, MCPA, MCPB, Mecoprop, Methylarsensäure, Naptalam, Picloram, Quinclorac, Quizalofop, 2,3,6-TBA, TCA.
- 15 Die erfindungsgemäßen Hilfsmittel eignen sich besonders für Pflanzenschutzmittel, enthaltend Herbizide der Substanzklasse N-Phosphonomethylglycin (Glyphosate). Glyphosate werden als sehr umweltverträgliche und gleichzeitig hochwirksame und breit einsetzbare Herbizide in der Agrarwirtschaft in großen Mengen eingesetzt. Sie werden vorzugsweise als wasserlösliche Salze, insbesondere bevorzugt als Alkalimetall-, Ammonium-, Alkylamin-, Alkylsulfonium-, 20 Alkylphosphonium, Sulfonylamin- oder Aminoguanidinsalz oder auch als freie Säure eingesetzt. Besonders bevorzugt kommen Glyphosate in Form des Mono(isopropylammonium)salzes oder Mono(trimethylsulfonium)salzes zum Einsatz.
- 25 In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthalten die Zubereitungen wachstumsfördernde Phytohormone ausgewählt aus der Gruppe der Auxine, vorzugsweise Indol-3-Essigsäure, Methyl-4-Chlorindol-3-Aacetat, 4-Chlor-indolacetylaspartat, aus der Gruppe der Gibberelline (Diterpene) und aus der
- 30 Gruppe der Zytokinine, sowie wachstumshemmende Phytohormone, vorzugsweise Abscisinsäure, Xanthaxine, Jasmonsäure, Jasmonate und Ethylen freisetzende Substanzen wie L-Methionin.

- Unter den Verbindungen der Formel I bevorzugt sind C₅-C₁₁-Alkyldimethylhydroxyethylquats, d.h. Verbindungen der Formel I, in denen R¹ eine Alkylgruppe mit 5 bis 11 C-Atomen ist, R² und R³ Methyl bedeuten, A -C₂H₄- ist und n eine Zahl von 0 bis 60, vorzugsweise von 0 bis 20, ist sowie C₁₂-C₁₄-Alkyldimethylhydroxyethylquats, d.h. Verbindungen der Formel I, in denen R¹ eine Alkylgruppe mit 12 bis 14 C-Atomen ist, R² und R³ Methyl bedeuten, A -C₂H₄- ist und n eine Zahl von 0 bis 60, vorzugsweise von 0 bis 20, ist. In den obengenannten Ausdrücken bedeutet „quat“ somit, dass die entsprechende Verbindung ein quaternäres N-Atom aufweist.
- 10 Erfindungsgemäß wird eine Verbindung der Formel I mit einem oder mehreren anionischen Tensiden abgemischt. Überraschenderweise ist das Anion-Kation-Komplexpaar sehr gut wasserlöslich, mit anderen Komponenten gut kompatibel und bewirkt in synergistischer Weise eine starke Reduzierung der
- 15 Oberflächenspannung.
- Bevorzugte anionische Tenside sind geradkettige und verzweigte Alkylsulfate, -sulfonate, -carboxylate, -phosphate, -sulphosuccinate und -taurate, Alkylestersulfonate, Arylalkylsulfonate und Alkylethersulfate.
- 20 Alkylsulfate sind wasserlösliche Salze oder Säuren der Formel RO₃M, worin R bevorzugt einen C₁₀-C₂₄-Kohlenwasserstoffrest, besonders bevorzugt einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 10 bis 20 C-Atomen und insbesondere bevorzugt einen C₁₂-C₁₈-Alkyl- oder Hydroxyalkylrest darstellt. M ist Wasserstoff oder ein Kation,
- 25 vorzugsweise ein Alkalimetallkation (z.B. Natrium, Kalium, Lithium) oder Ammonium oder substituiertes Ammonium, z.B. ein Methyl-, Dimethyl- und Trimethylammoniumkation oder ein quaternäres Ammoniumkation, wie Tetramethylammonium- und Dimethylpiperidiniumkation und quartäre Ammoniumkationen, abgeleitet von Alkylaminen wie Ethylamin, Diethylamin,
- 30 Triethylamin und deren Mischungen.

Die Alkylethersulfate sind wasserlösliche Salze oder Säuren der Formel RO(A)_mSO₃M, worin R bevorzugt einen unsubstituierten C₁₀-C₂₄-Alkyl- oder

- Hydroxyalkylrest, besonders bevorzugt einen C₁₂-C₂₀-Alkyl- oder Hydroxyalkylrest und insbesondere bevorzugt einen C₁₂-C₁₈-Alkyl- oder Hydroxyalkylrest darstellt. A ist eine Ethoxy- oder Propoxyeinheit, m ist eine Zahl von größer als 0, typischerweise zwischen ca. 0,5 und ca. 6, besonders bevorzugt zwischen ca. 0,5 und ca. 3 und M ist ein Wasserstoffatom oder ein Kation, vorzugsweise ein Metallkation (z.B. Natrium, Kalium, Lithium, Calcium, Magnesium, etc.), Ammonium oder ein substituiertes Ammoniumkation. Beispiele für substituierte Ammoniumkationen sind Methyl-, Dimethyl-, Trimethylammonium- und quaternäre Ammoniumkationen wie Tetramethylammonium und
- 5 10 Dimethylpiperidiniumkationen, sowie solche, die von Alkylaminen, wie Ethylamin, Diethylamin, Triethylamin oder Mischungen davon, abgeleitet sind. Als Beispiele seien genannt C₁₂-C₁₈-Alkyl-polyethoxylat-(1,0)sulfat, C₁₂-C₁₈-Alkyl-polyethoxylat-(2,25)sulfat, C₁₂-C₁₈-Alkyl-polyethoxylat-(3,0)sulfat, C₁₂-C₁₈-Alkyl-polyethoxylat-(4,0)sulfat, wobei das Kation Natrium oder Kalium ist.
- 15 Ebenso geeignet sind Alkylsulfonate mit geradkettigen oder verzweigten C₆-C₂₂-Alkylketten, beispielsweise primäre Paraffinsulfonate, sekundäre Paraffinsulfonate, Alkylarylsulfonate, beispielsweise lineare Alkylbenzolsulfonate mit C₅-C₂₀-Alkylketten, Alkylnaphthalensulfonate, Kondensationsprodukte aus Naphthalen-20 sulfonat und Formaldehyd, Lignosulfonat, Alkylestersulfonate, d.h. sulfonierte lineare Ester von C₈-C₂₀-Carboxylsäuren (d.h. Fettsäuren), C₈-C₂₄-Olefinsulfonate, sulfonierte Polycarboxylsäuren, hergestellt durch Sulfonierung der Pyrolyseprodukte von Erdalkalimetallcitraten.
- 25 Weitere geeignete anionische Tenside sind ausgewählt aus Alkylglycerinsulfaten, Fettacylglycerinsulfaten, Oleylglycerinsulfaten, Alkylphenolethersulfaten, Alkylphosphaten, Alkyletherphosphaten, Isethionaten wie Acylisethionaten, N-Acyltauriden, Alkylsuccinaten, Sulfosuccinaten, Monoestern der Sulfosuccinate (besonders gesättigte und ungesättigte C₁₂-C₁₈-Monoester) und
- 30 Diestern der Sulfosuccinate (besonders gesättigte und ungesättigte C₁₂-C₁₈-Diester), Acylsarcosinaten, Sulfaten von Alkylpolysacchariden wie Sulfaten von Alkylpolyglycosiden, verzweigten primären Alkylsulfaten und Alkylpolyethoxy-carboxylaten wie denen der Formel RO(CH₂CH₂O)_kCH₂COO⁻M⁺ worin R eine

C_8-C_{22} -Alkylgruppe, k eine Zahl von 0 bis 10 und M ein lösliches Salz bildendes Kation ist.

In einer bevorzugten Ausführungsform ist das Gewichtsverhältnis der einen oder
5 der mehreren Verbindungen der Formel I zu dem einen oder den mehreren anionischen Tensiden von 95 : 5 bis 5 : 95, bevorzugt von 90 : 10 bis 10 : 90, besonders bevorzugt von 80 : 20 bis 20 : 80 und ausserordentlich bevorzugt von 80 : 20 bis 70 : 30 oder von 20 : 80 bis 30 : 70.

- 10 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen Zubereitungen als weitere Komponente ein oder mehrere nichtionische Tenside und/oder ein oder mehrere amphotere Tenside.

Als nichtionischen Tenside kommen vorzugsweise in Betracht

- 15 Fettalkoholethoxylate (Alkylpolyethylenglykole), Alkylphenolpolyethylenglykole, Alkylmercaptanpolyethylenglykole, Fettaminethoxylate (Alkylaminopolyethylenglykole), Fettsäureethoxylate (Acylpolyethylenglykole), Polypropylenglykolethoxylate (z.B. Pluronics[®]), Fettsäurealkylolamide (Fettsäureamidpolyethylenglykole), N-Alkyl- und N-Alkoxyhydroxy-
20 fettsäureamide, Alkylpolysaccharide, Saccharoseester, Sorbitester und Polyglykolether.

Als amphotere Tenside kommen vorzugsweise in Betracht Amphoacetate, besonders bevorzugt Monocarboxylate und Dicarboxylate wie

- 25 Cocoamphocarboxypropionat, Cocoamidocarboxypropionsäure, Cocoamphocarboxyglycinat (oder auch als Cocoamphodiacetat bezeichnet) und Cocoamphoacetat.

Bevorzugte Amphotenside sind Aminoxide der Formel $R_3(OR_4)_xN(O)(R_5)_2$, worin

- 30 R_3 Alkyl, Hydroxylalkyl, Acylamidopropyl oder Alkylphenyl mit 8 bis 26 Kohlenstoffatomen bedeutet, R_4 eine Alkylen- oder Hydroxylalkylengruppe mit 2 bis 3 Kohlenstoffatomen ist, x eine Zahl von 0 bis 5, bevorzugt 0 bis 3, ist, und jeder Rest R_5 unabhängig voneinander eine Alkyl- oder Hydroxylalkylgruppe mit 1 bis 3

Kohlenstoffatomen oder eine Polyethylenoxidgruppe mit 1 bis 3 Ethylenoxideinheiten ist. Besonders bevorzugt sind Alkyldimethylaminoxide mit 10 bis 18 Kohlenstoffatomen in der Alkylgruppe und Acylamidoalkyldimethylaminoxide mit 10 bis 18 Kohlenstoffatomen in der 5 Acylgruppe und 2 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkylgruppe.

Unter den Alkyldimethylaminoxiden mit 10 bis 18 Kohlenstoffatomen in der Alkylgruppe, also den Verbindungen, in denen beide Reste R₅ Methyl bedeuten, x 10 0 ist und R₃ eine Alkylgruppe mit 10 bis 18 Kohlenstoffatomen bedeutet, sind insbesondere bevorzugt 10 diejenigen Verbindungen, in denen R₃ eine Alkylgruppe mit 10 Kohlenstoffatomen bedeutet, - diejenigen Verbindungen, in denen R₃ eine Alkylgruppe mit 12 bis 16 Kohlenstoffatomen bedeutet, wie z.B. Lauryldimethylaminoxid, sowie 15 - Cocosalkyldimethylaminoxid.

In dem Fall, dass die erfindungsgemäßen Zubereitungen ein oder mehrere amphotere Tenside enthalten, ist das Gewichtsverhältnis der Summe aus der einen oder den mehreren Verbindungen der Formel I und dem einen oder den 20 mehreren anionischen Tensiden zu dem einen oder den mehreren amphoteren Tensiden von 99 : 1 bis 1 : 99, vorzugsweise von 95 : 5 bis 5 : 95 und besonders bevorzugt von 90 : 10 bis 10 : 90.

Die oben genannten Tensid-Mischungen aus Verbindung der Formel I und 25 anionischem Tensid, gegebenenfalls abgemischt mit nichtionischen und/oder amphoteren Tensiden, eignen sich als Adjuvant in Pflanzenschutzformulierungen, sowohl in fester Form, als auch in gel- oder pastenförmiger Form, bevorzugt in sprühfähiger flüssiger Form.

30 Die erfindungsgemäßen Formulierungen können in fester Form als Pulver, Pellets, Tabletten oder Granulate hergestellt werden, die vor dem Gebrauch in Wasser gelöst werden. Feste Zubereitungen können das Pestizid und/oder Phytohormon in den Mengen von 20 bis 80, bevorzugt von 50 bis 75, besonders bevorzugt von

60 bis 70 Gew.-% und Tensidgemische aus Verbindung der Formel I und anionischem Tensid, gegebenenfalls mit nichtionischem und/oder amphoteroem Tensid in den Mengen 5 bis 50, bevorzugt 10 bis 30 Gew.-% enthalten. Konzentrat-Formulierungen, die vor dem Gebrauch verdünnt werden, können das
5 Pestizid und/oder Phytohormon in den Mengen 5 bis 50, bevorzugt 20 bis 40 Gew.-% und das Tensidgemisch in den Mengen von 5 bis 70 Gew.-% enthalten.

Die erfindungsgemäßen Formulierungen können Verdickungsmittel, Antigelmittel,
10 Frostmittel, Lösungsmittel, Dispergiermittel, Emulgatoren, Konservierungsmittel, weitere Adjuvants, Bindemittel, Antischaummittel, Verdünner, Sprengmittel und Netzmittel enthalten. Als Verdickungsmittel können Xanthan gum und/oder Cellulose, beispielsweise Carboxy-, Methyl-, Ethyl- oder Propylcellulose in den Gewichtsmengen von 0,01 bis 5 %, bezogen auf das fertige Mittel, eingesetzt
15 werden. Als Lösungsmittel eignen sich Wasser, Ethylenglykol, Diethylenglykol und Monopropylenglycol. Als Dispergiermittel und Emulgator eignen sich nichtionische, amphotere, kationische und anionische Tenside. Als Konservierungsmittel können organische Säuren und ihre Ester, beispielsweise Ascorbinsäure, Ascorbinpalmitat, Sorbat, Benzoësäure, Methyl- und Propyl-4-hydroxybenzoat,
20 Propionate, Phenol, beispielsweise 2-Phenylphenat, 1,2-Benzisothiazolin-3-on, Formaldehyd, schwefelige Säure und deren Salze eingesetzt werden. Als Entschäumer eignen sich Polysilicone.

Weitere Adjuvants können Polyglycerinester, Alkoholethoxylate,
25 Alkylpolysacharide, Fettaminethoxylate, Sorbitan- und Sorbitolethoxylatderivate und Derivate von Alk(en)ylbernsteinsäureanhydrid sein. Für feste Formulierungen kommen als Bindemittel Polyvinylpyrrolidon, Polyvinylalkohol, Carboxymethylcellulose, Zucker, beispielsweise Sucrose, Sorbitol oder Stärke in Betracht. Als Verdünner, Absorber oder Träger eignen sich Carbon Black, Talg,
30 Kaolin, Aluminium-, Calcium- oder Magnesiumstearat, Natriumtripolyphosphat, Natriumtetraborat, Natriumsulphat, Silikate und Natriumbenzoat. Als Sprengmittel wirken Cellulose, beispielsweise Carboxymethylcellulose, Polyvinylpyrrolidon, Natrium- oder Kaliumacetat, Carbonate, Bicarbonate, Sesquicarbonate,

Ammoniumsulfat oder Kaliumhydrogenphosphat. Als Netzmittel können Alkoholethoxylate/-propoxylate verwendet werden.

Ein großer anwendungstechnischer Vorteil ist die hohe pH-Stabilität der
5 erfindungsgemäßen Zubereitungen mit Tensidmischungen aus Verbindungen der Formel I und anionischem Tensid.

Die erfindungsgemäßen Formulierungen können nach den üblichen Methoden angewandt werden. Wässrige Konzentrate und feste Formulierungen werden vor
10 dem Ausbringen mit der entsprechenden Menge an Wasser verdünnt.

Pro Hektar werden Mengen an Pestizid und/oder Phytohormon im Bereich von 0,1 bis 5 kg, bevorzugt 0,3 bis 2,5 kg ausgebracht. Der Anteil des erfindungsgemäßen Adjuvant liegt im Bereich von 0,15 bis 2,1 kg/ha. Das Volumen der für die
15 Aussprühung erstellten Formulierung liegt im Bereich von 50 bis 1000 l/ha.

Der Gehalt an Verbindungen der Formel I in den erfindungsgemäßen Zubereitungen kann innerhalb großer Grenzen variieren. Bevorzugt sind beispielsweise die nachstehenden Formulierungen.

20 Formulierungen als "Tank-mix" und "ready to use compositions" enthalten 0,001 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,05 bis 2 Gew.-% Pestizid und/oder Phytohormon und 0,01 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 2 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,2 bis 1 Gew.-% der Verbindungen der Formel I. Das Verhältnis Adjuvant zu Pestizid
25 und/oder Phytohormon kann zwischen 1:10 bis 500:1, insbesondere 1:4 bis 4:1 sein.

In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen Zubereitungen Wasser. Gegenstand der Erfindung sind daher auch
30 Zusammensetzungen enthaltend eine erfindungsgemäße Zubereitung und Wasser.

Weiterer Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung einer erfindungsgemäßen Zubereitung oder einer Zusammensetzung enthaltend eine erfindungsgemäße Zubereitung und Wasser zur Bekämpfung von Unkraut.

- 5 Weiterhin Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung einer erfindungsgemäßen Zubereitung oder einer Zusammensetzung enthaltend eine erfindungsgemäße Zubereitung und Wasser zur Regulierung des Wachstums von Pflanzen.

10 Beispiele

Im folgenden wird die Erfindung anhand von Beispielen verdeutlicht, die jedoch keinesfalls als Einschränkung anzusehen sind.

15 Folgende Substanzen wurden in den Beispielen verwendet:

Arkopal N 090 Nonylphenol polyglycolether mit 9 Ethylenoxid-Einheiten

ER02/2706 80 Gew.-% Genapol LRO fl

 10 Gew.-% Präpagen HY

20 10 Gew.-% Genaminox LA

Genaminox LA Lauryldimethylaminioxid, 30 % Aktivgehalt

Genapol LRO fl Alkyldiglykolethersulfat, Na-Salz, 27 % Aktivgehalt
(INCI: Sodium Laureth Sulfate)

Hostapur OSB C₁₄/₁₆-alpha.-Olefinsulphonat, Na-Salz

25 Präpagen HY C₁₂-₁₄-Alkyldimethylhydroxyethylammoniumchlorid,
 40 % Aktivgehalt

Silwet-L-77 käuflich erwerbares Silikontensid (Trisiloxanethoxylat,
 100 %ig)

30 Beispiel 1

Es wurde die dynamische Oberflächenspannung von Silwet-L-77 und ER02/2706 in Abhängigkeit von der Temperatur und dem pH-Wert bei Konzentrationen von 1 g/l in Wasser gemessen, wobei ER 02/2706 eine in den erfindungsgemäßen

Zubereitungen einzusetzende Tensidmischung repräsentiert und Silwet-L-77 als Vergleichssubstanz dient. Die Messwerte sind in Tabelle 1 dargestellt.

- Es wurde gefunden, dass ER02/2706 über einen weiten pH- und Temperaturbereich im Vergleich zu dem unter dem Handelsnamen Silwet L-77 erhältlichen Silikontensid stabiler ist.
- 5

Tabelle 1: Dynamische Oberflächenspannung in Abhängigkeit von Temperatur und pH-Wert bei Konzentrationen von 1 g/l

10

pH-Wert	Lagertemp.	Lagerzeit [Tage]	Ofs nach 0,1 Sekunde [mN/m] Silwet L-77	Ofs nach 0,1 Sekunde [mN/m] ER 02/2706
4	--	frisch	49,5	60,8
4	30°C	1	65,8	60,9
		2	66,1	58,6
		7	66,3	61,6
		14	66,4	61,2
		28	66,3	60,0
4	54°C	1	64,4	60,6
		2	65,6	59,4
		7	66,2	59,7
		14	65,7	61,6
		28	66,4	62,3
7	--	frisch	50,6	58,4
7	30°C	1	54,4	59,5
		2	51,0	57,9
		7	50,2	58,6
		14	50,6	58,2
		28	52,7	60,4
7	54°C	1	56,2	56,5
		2	56,3	54,5

pH-Wert	Lagertemp.	Lagerzeit [Tage]	Ofs nach 0,1 Sekunde [mN/m] Silwet L-77	Ofs nach 0,1 Sekunde [mN/m] ER 02/2706
		7	57,5	56,8
		14	60,0	56,1
		28	63,5	56,9
9	--	frisch	51,4	55,4
9	30°C	1	52,7	54,5
		2	52,4	53,3
		7	53,0	53,4
		14	54,6	55,8
		28	57,0	56,3
9	54°C	1	61,7	54,4
		2	61,1	52,2
		7	64,2	52,0
		14	64,0	55,6
		28	64,5	55,5

Ofs: Oberflächenspannung

Messbedingungen:

Gerät: Bubble Pressure – Tensiometer MPT2 der Firma LAUDA

5 Temperatur: Raumtemperatur

Konz.: 1 g/l

Beispiel 2

Es wurde die statische Oberflächenspannung von Präpagen HY, Genapol LRO fl,

- 10 Hostapur OSB, einer Mischung aus 80% Genapol LRO fl und 20% Präpagen HY, einer Mischung aus 90% Hostapur OSB und 10% Präpagen HY und einer Mischung aus 80% Genapol LRO fl, 10% Präpagen HY und 10% Genaminox LA in Abhängigkeit von der Konzentration in Wasser bei einer Temperatur von 25°C gemessen.

Die angegebenen Tensidmischungen repräsentieren in den erfindungsgemäßen Zubereitungen einzusetzende Tensidmischungen. Die Einzelsubstanzen dienen dagegen als Vergleichssubstanzen. Die Messwerte sind in Tabellen 2a und 2b dargestellt.

5

Es wurde gefunden, dass die Tensidmischungen im Vergleich zu den Einzelkomponenten eine synergistische Wirkung der Reduzierung der Oberflächenspannung aufweisen.

10 Tabelle 2a: Statische Oberflächenspannung kationischer und anionischer Tenside
in Abhängigkeit von der Konzentration bei einer Temperatur von 25°C

Präpagen HY		Genapol LRO fl		Hostapur OSB	
Konz. mg/l	Ofs mN/m	Konz. mg/l	Ofs mN/m	Konz. mg/l	Ofs mN/m
5,1	70,8	5,3	67,7	5,0	71,9
51,1	64,7	53,0	48,5	50,0	66,6
102,1	58,2	106,0	41,0		
306,5	40,0	318,0	34,9	300,0	41,3

15 Konz.: Konzentration

Ofs: Oberflächenspannung

Tabelle 2b: Statische Oberflächenspannung von Tensidmischungen in Abhängigkeit von der Konzentration bei einer Temperatur von 25°C

90% Hostapur OSB 10% Präpagen HY		80% Genapol LRO fl 10% Präpagen HY 10% Genaminox LA		80% Genapol LRO fl 20% Präpagen HY	
Konz. mg/l	Ofs mN/m	Konz. mg/l	Ofs mN/m	Konz. mg/l	Ofs mN/m
5,0	63,0	5,0	46,7	5,0	49,2
50,0	29,6	50,0	26,3	50,0	28,6
		100,0	26,2	100,0	27,5
300,0	27,0	300,0	25,9	300,0	27,1

Konz.: Konzentration

5 Ofs: Oberflächenspannung

Messbedingungen:

Gerät: (Krüss K12 Tensiometer)
Lauda Tensiometer

10 Messtemperatur: 25°C

Methode: Kombination zweier Methoden: Platin Ringmethode mit automatischer Verdünnung, Platin Platte

Beispiel 3

15 Es wurde die statische Oberflächenspannung einer Mischung aus 80% Genapol LRO fl und 20% Präpagen HY in Abhängigkeit von der Konzentration für unterschiedliche Wasserhärten bestimmt.

Die verwendete Tensidmischung repräsentiert eine in den erfindungsgemäßen Zubereitungen einzusetzende Tensidmischung. Die Messwerte sind in Tabelle 3 dargestellt.

Es wurde gefunden, dass die günstigen oberflächenaktiven Effekte der in den erfindungsgemäß Zubereitungen einzusetzenden Tensidgemische nicht negativ durch eine steigende Wasserhärte beeinflusst werden.

- 5 Tabelle 3: Einfluss der Ca-Ionenkonzentration auf die statische Oberflächenspannung des Tensidgemisches aus 80 % Genapol LRO fl und 20 % Präpagen HY

80 %Genapol LROfl 20 % Präpagen HY	Ofs [mN/m]	Ofs [mN/m]	Ofs [mN/m]
Konz. [mg/l]	In VE-Wasser	Wasser + 339 ppm CaCO ₃	Wasser + 500 ppm CaCO ₃
5	49,2	45,6	45,5
7	43,6	40,9	40,9
10	39,4	35,1	35,2
15	34,0	30,6	30,6
30	29,5	27,2	27,2
50	28,6	26,9	26,9
100	27,5	26,8	26,8
300	27,1	26,8	26,8
500	26,9	26,5	26,5
700	26,8	26,5	26,5
1000	26,6	26,5	26,5

Konz.: Konzentration

- 10 Ofs: Oberflächenspannung

Beispiel 4

- Es wurde die statische Oberflächenspannung einer Mischung aus 80% Genapol LRO fl, 10% Präpagen HY und 10% Genaminox LA in Abhängigkeit von der 15 Konzentration für unterschiedliche Wasserhärten bestimmt.

Die verwendete Tensidmischung repräsentiert eine in den erfindungsgemäßen Zubereitungen einzusetzende Tensidmischung. Die Messwerte sind in Tabelle 4 dargestellt.

- 5 Es wurde gefunden, dass die günstigen oberflächenaktiven Effekte der in den erfindungsgemäßen Zubereitungen einzusetzenden Tensidgemische nicht negativ durch eine steigende Wasserhärte beeinflusst werden.

10 Tabelle 4: Einfluss der Ca-Ionenkonzentration auf die statische Oberflächenspannung des Tensidgemisches aus 80 % Genapol LRO fl, 10 % Präpagen HY und 10 % Genaminox LA

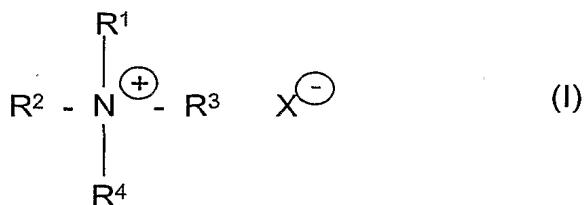
80% Genapol LRO fl 10% Präpagen HY 10% Genaminox LA	Ofs [mN/m]	Ofs [mN/m]	Ofs [mN/m]
Konz. [mg/l]	in VE-Wasser	Wasser + 339 ppm CaCO ₃	Wasser + 499 ppm CaCO ₃
5	46,7	45,4	45,3
7	40,8	41,8	41,5
10	35,7	35,8	35,7
15	30,1	31,0	30,4
30	27,2	27,5	27,7
50	26,3	26,5	26,5
100	26,2	26,4	26,5
300	25,9	26,3	26,4
500	25,6	26,3	26,4
700	25,3	26,3	26,4
1000	25,3	26,3	26,4

Konz.: Konzentration

Ofs: Oberflächenspannung

Patentansprüche:

1. Zubereitungen enthaltend
- 5 A) ein oder mehrere Pestizide und/oder ein oder mehrere Phytohormone,
- B) eine oder mehrere quaternäre Ammoniumverbindungen der Formel I



10 worin

- R¹ eine lineare oder verzweigte Alkylgruppe mit 5 bis 22 Kohlenstoffatomen, eine Alkenylgruppe mit 5 bis 22 Kohlenstoffatomen, eine Alkylamidopropylgruppe mit 5 bis 22 Kohlenstoffatomen in der Alkylgruppe, eine Alkenylamidopropylgruppe mit 5 bis 22 Kohlenstoffatomen in der Alkenylgruppe, eine Alkoxypropylgruppe mit 5 bis 22 Kohlenstoffatomen in der Alkoxygruppe oder eine Alkenyloxypropylgruppe mit 5 bis 22 Kohlenstoffatomen in der Alkenyloxygruppe bedeutet,
- 15 R² eine Alkylgruppe mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen oder eine Alkenylgruppe mit 2 bis 22 Kohlenstoffatomen ist,
- R³ eine Alkylgruppe mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen oder eine Alkenylgruppe mit 2 bis 22 Kohlenstoffatomen ist oder eine für R⁴ angegebene Bedeutung annehmen kann, wobei R³ und R⁴ in diesem Fall nicht gleich sein müssen,
- 25 R⁴ eine Gruppe der Formel -A-(OA)_n-OH ist, wobei A -C₂H₄- und/oder -C₃H₆- bedeutet und n eine Zahl von 0 bis 60 ist, und

- X⁻ ein beliebiges Anion ist, vorzugsweise Chlorid, Bromid, Iodid, Fluorid, Sulfat, Hydrogensulfat, Carbonat, Hydrogencarbonat, Phosphat, Mono- oder Di-Hydrogenphosphat, Pyrophosphat, Metaphosphat, Nitrat, Methylsulfat, Phosphonat, Methylphosphonat, Methandisulfonat, Methylsulfonat, Ethansulfonat
5 oder ein anionischer Rest der Formeln R⁶SO₃[⊖], R⁷SO₄[⊖] oder R⁶COO[⊖], worin R⁶ und R⁷ unabhängig voneinander jeweils eine Alkylgruppe mit 8 bis 20,
vorzugsweise 10 bis 18 Kohlenstoffatomen bedeuten, und R⁷ zusätzlich auch eine Alkylphenylgruppe mit 7 bis 18 Kohlenstoffatomen in der Alkylgruppe sein kann
- 10 und
- C) ein oder mehrere anionische Tenside.
2. Zubereitung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das eine oder
15 die mehreren Pestizide ausgewählt sind aus der Substanzklasse
N-Phosphonomethyl-glycin (Glyphosate).
3. Zubereitung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die
Glyphosate als wasserlösliche Salze, vorzugsweise als Alkalimetall-, Ammonium-,
20 Alkylamin-, Alkylsulfonium-, Alkylphosphonium, Sulfonylamin- oder
Aminoguanidinsalze, oder auch als freie Säure vorliegen.
4. Zubereitung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass die
Glyphosate in Form des Mono(isopropylammonium)salzes oder
25 Mono(trimethylsulfonium)salzes vorliegen.
5. Zubereitung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch
gekennzeichnet, dass das eine oder die mehreren Phytohormone ausgewählt
sind aus wachstumsfördernden Phytohormonen ausgewählt aus der Gruppe der
30 Auxine, vorzugsweise Indol-3-Essigsäure, Methyl-4-Chlorindol-3-Aacetat,
4-Chlorindolacetylaspartat, aus der Gruppe der Gibberelline (Diterpene) und aus
der Gruppe der Zytokinine, sowie aus wachstumshemmenden Phytohormonen,

vorzugsweise Abscisinsäure, Xanthaxine, Jasmonsäure, Jasmonate und Ethylen freisetzenden Substanzen wie L-Methionin.

6. Zubereitung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch
5 gekennzeichnet, dass die eine oder die mehreren Verbindungen der Formel I
ausgewählt sind aus Verbindungen worin

R¹ eine Alkylgruppe mit 5 bis 11 C-Atomen ist,

10 R² und R³ Methyl bedeuten,

A -C₂H₄- ist,

n eine Zahl von 0 bis 60 ist und

15 X⁻ die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung besitzt.

7. Zubereitung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch
gekennzeichnet, dass die eine oder die mehreren Verbindungen der Formel I
20 ausgewählt sind aus Verbindungen worin

R¹ eine Alkylgruppe mit 12 bis 14 C-Atomen ist,

R² und R³ Methyl bedeuten,

25 A -C₂H₄- ist,

n eine Zahl von 0 bis 60 ist und

30 X⁻ die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung besitzt.

8. Zubereitung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass das eine oder die mehreren anionischen Tenside ausgewählt sind aus geradkettigen und verzweigten Alkylsulfaten, -sulfonaten, -carboxylaten, -phosphaten, -sulphosuccinaten und -tauraten,
5 Alkylestersulfonaten, Arylalkylsulfonaten und Alkylethersulfataten.
9. Zubereitung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Gewichtsverhältnis der einen oder der mehreren Verbindungen der Formel I zu dem einen oder den mehreren anionischen
10 Tensiden von 95 : 5 bis 5 : 95 beträgt.
10. Zubereitung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass sie ein oder mehrere nichtionische Tenside und/oder ein oder mehrere amphotere Tenside enthält.
15
11. Zubereitung nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass das eine oder die mehreren nichtionischen und/oder amphoteren Tenside ausgewählt sind aus Fettalkoholethoxylaten (Alkylpolyethylenglykolen),
Alkylphenolpolyethylenglykolen, Alkylmercaptanpolyethylenglykolen,
20 Fettaminethoxylaten (Alkylaminopolyethylenglykolen), Fettsäureethoxylaten (Acylpolyethylenglykolen), Polypropylenglykolethoxylaten, Fettsäurealkylolamiden (Fettsäureamidpolyethylenglykolen), N-Alkyl- und N-Alkoxyhydroxyfettsäureamiden, Alkylpolysacchariden, Saccharoseestern, Sorbitestern, Polyglykolethern und Amphotacetaten, vorzugsweise aus Monocarboxylaten und
25 Dicarboxylaten wie Cocoamphocarboxypropionat, Cocoamidocarboxypropionsäure, Cocoamphocarboxyglycinat und Cocoamphoacetat.
12. Zubereitung nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass das eine oder die mehreren Amphotenside aus Aminoxiden der Formel $R_3(OR_4)_xN(O)(R_5)_2$, worin R_3 Alkyl, Hydroxyalkyl, Acylamidopropyl oder Alkylphenyl mit 8 bis 26 Kohlenstoff-atomen bedeutet, R_4 eine Alkylen- oder Hydroxyalkylengruppe mit 2 bis 3 Kohlenstoffatomen ist, x eine Zahl von 0 bis 5 ist, und jeder Rest R_5

unabhängig voneinander eine Alkyl- oder Hydroxyalkylgruppe mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen oder eine Polyethylenoxidgruppe mit 1 bis 3 Ethylenoxideinheiten ist.

- 5 13. Zubereitung nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Amphotenside ausgewählt sind aus Alkyldimethylaminoxiden mit 10 bis 18 Kohlenstoffatomen in der Alkylgruppe und Acylamidoalkyldimethylaminoxiden mit 10 bis 18 Kohlenstoffatomen in der Acylgruppe und 2 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkylgruppe.
- 10 14. Zubereitung nach einem oder mehreren der Ansprüche 10 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass das Gewichtsverhältnis der Summe des einen oder der mehreren Verbindungen der Formel I und des einen oder der mehreren anionischen Tenside zu dem einen oder den mehreren amphoteren Tensiden von 15 99 : 1 bis 1 : 99 beträgt.
- 15 15. Zusammensetzung enthaltend eine Zubereitung gemäss einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 14 und Wasser.
- 20 16. Verwendung einer Zubereitung gemäss einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 14 oder einer Zusammensetzung gemäss Anspruch 15 zur Bekämpfung von Unkraut.
- 25 17. Verwendung einer Zubereitung gemäss einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 14 oder einer Zusammensetzung gemäss Anspruch 15 zur Regulierung des Wachstums von Pflanzen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2004/005846

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 7 A01N25/30 A01N57/20 C11D1/65 C11D1/94
 // (A01N57/20, 25:30)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 IPC 7 A01N C11D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 01/17358 A (MONSANTO CO ; BECHER DAVID Z (US); FORBES JAMES C (US); WIDEMAN AL S () 15 March 2001 (2001-03-15) abstract page 4, line 8 - line 19 page 6, line 15 - page 7, line 24	1-4, 9, 15, 16
Y	EP 0 577 914 A (MONSANTO EUROPE SA) 12 January 1994 (1994-01-12) abstract page 4, line 1 - line 10 page 4, line 47 - line 49 examples	1-17
Y	EP 0 357 553 A (CIBA GEIGY AG) 7 March 1990 (1990-03-07) page 2, line 20 - page 3, line 62 example 1	1-17
		-/-

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

18 August 2004

Date of mailing of the international search report

01/09/2004

Name and mailing address of the ISA
 European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Molina de Alba, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2004/005846

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0 441 764 A (MONSANTO EUROPE SA) 14 August 1991 (1991-08-14) page 2, line 1 - line 6 page 2, line 43 - page 3, line 1; table 1 page 4, line 4 - line 12 -----	1-17
Y	US 5 472 455 A (MEHRETEAB AMMANUEL ET AL) 5 December 1995 (1995-12-05) column 8, line 14 - line 28 column 8, line 51 - column 10, line 4 column 11, line 26 - line 65 -----	1-17
Y	WO 00/20548 A (ALBEMARLE CORP) 13 April 2000 (2000-04-13) page 2, line 22 - line 30 page 3, line 25 - page 4, line 8 -----	1-17
Y	WO 02/21916 A (STEPAN CO ; BERNHARDT RANDAL J (US); BRATESCU DANIELA T (US)) 21 March 2002 (2002-03-21) page 6 page 4, last paragraph - page 5, paragraph 4 -----	1-17

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/005846

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
WO 0117358	A	15-03-2001		AT 243426 T AU 766395 B2 AU 7348600 A BR 0013851 A CA 2383746 A1 CN 1376033 T CZ 20020527 A3 DE 60003568 D1 DE 60003568 T2 DK 1209978 T3 EP 1209978 A1 ES 2200929 T3 HU 0202715 A2 JP 2003528033 T NZ 517124 A WO 0117358 A1	15-07-2003 16-10-2003 10-04-2001 14-05-2002 15-03-2001 23-10-2002 17-07-2002 31-07-2003 29-04-2004 20-10-2003 05-06-2002 16-03-2004 28-01-2003 24-09-2003 26-09-2003 15-03-2001
EP 0577914	A	12-01-1994	EP	0577914 A1	12-01-1994
EP 0357553	A	07-03-1990		AU 4089389 A EP 0357553 A2 FI 894020 A JP 2111707 A JP 6002647 B NO 893456 A ZA 8906593 A	08-03-1990 07-03-1990 01-03-1990 24-04-1990 12-01-1994 01-03-1990 30-05-1990
EP 0441764	A	14-08-1991		AT 119741 T AU 632900 B2 AU 7020191 A CA 2035659 A1 DE 69108070 D1 DE 69108070 T2 DK 441764 T3 EP 0441764 A1 ES 2071285 T3 IE 910369 A1 IL 97186 A JP 3003953 B2 JP 4211002 A US 5464807 A US 5652197 A ZA 9100811 A	15-04-1995 14-01-1993 08-08-1991 06-08-1991 20-04-1995 14-09-1995 22-05-1995 14-08-1991 16-06-1995 14-08-1991 14-08-1997 31-01-2000 03-08-1992 07-11-1995 29-07-1997 24-12-1991
US 5472455	A	05-12-1995	US	5441541 A	15-08-1995
WO 0020548	A	13-04-2000	US	6010996 A WO 0020548 A1	04-01-2000 13-04-2000
WO 0221916	A	21-03-2002		AU 9091301 A BR 0113911 A EP 1318720 A2 WO 0221916 A2 US 2004071653 A1	26-03-2002 01-07-2003 18-06-2003 21-03-2002 15-04-2004

INTERNATIONALE RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/005846

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 IPK 7 A01N25/30 A01N57/20 C11D1/65 C11D1/94
 // (A01N57/20, 25:30)

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 IPK 7 A01N C11D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie ^a	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 01/17358 A (MONSANTO CO ; BECHER DAVID Z (US); FORBES JAMES C (US); WIDEMAN AL S () 15. März 2001 (2001-03-15) Zusammenfassung Seite 4, Zeile 8 - Zeile 19 Seite 6, Zeile 15 - Seite 7, Zeile 24 -----	1-4, 9, 15, 16
Y	EP 0 577 914 A (MONSANTO EUROPE SA) 12. Januar 1994 (1994-01-12) Zusammenfassung Seite 4, Zeile 1 - Zeile 10 Seite 4, Zeile 47 - Zeile 49 Beispiele -----	1-17
Y	EP 0 357 553 A (CIBA GEIGY AG) 7. März 1990 (1990-03-07) Seite 2, Zeile 20 - Seite 3, Zeile 62 Beispiel 1 -----	1-17
		-/-

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

^a Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
 "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

18. August 2004

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

01/09/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Molina de Alba, J

INTERNATIONALES RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/005846

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	EP 0 441 764 A (MONSANTO EUROPE SA) 14. August 1991 (1991-08-14) Seite 2, Zeile 1 – Zeile 6 Seite 2, Zeile 43 – Seite 3, Zeile 1; Tabelle 1 Seite 4, Zeile 4 – Zeile 12 -----	1-17
Y	US 5 472 455 A (MEHRETEAB AMMANUEL ET AL) 5. Dezember 1995 (1995-12-05) Spalte 8, Zeile 14 – Zeile 28 Spalte 8, Zeile 51 – Spalte 10, Zeile 4 Spalte 11, Zeile 26 – Zeile 65 -----	1-17
Y	WO 00/20548 A (ALBEMARLE CORP) 13. April 2000 (2000-04-13) Seite 2, Zeile 22 – Zeile 30 Seite 3, Zeile 25 – Seite 4, Zeile 8 -----	1-17
Y	WO 02/21916 A (STEPAN CO ; BERNHARDT RANDAL J (US); BRATESCU DANIELA T (US)) 21. März 2002 (2002-03-21) Seite 6 Seite 4, letzter Absatz – Seite 5, Absatz 4 -----	1-17

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/005846

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 0117358	A	15-03-2001		AT 243426 T AU 766395 B2 AU 7348600 A BR 0013851 A CA 2383746 A1 CN 1376033 T CZ 20020527 A3 DE 60003568 D1 DE 60003568 T2 DK 1209978 T3 EP 1209978 A1 ES 2200929 T3 HU 0202715 A2 JP 2003528033 T NZ 517124 A WO 0117358 A1		15-07-2003 16-10-2003 10-04-2001 14-05-2002 15-03-2001 23-10-2002 17-07-2002 31-07-2003 29-04-2004 20-10-2003 05-06-2002 16-03-2004 28-01-2003 24-09-2003 26-09-2003 15-03-2001
EP 0577914	A	12-01-1994		EP 0577914 A1		12-01-1994
EP 0357553	A	07-03-1990		AU 4089389 A EP 0357553 A2 FI 894020 A JP 2111707 A JP 6002647 B NO 893456 A ZA 8906593 A		08-03-1990 07-03-1990 01-03-1990 24-04-1990 12-01-1994 01-03-1990 30-05-1990
EP 0441764	A	14-08-1991		AT 119741 T AU 632900 B2 AU 7020191 A CA 2035659 A1 DE 69108070 D1 DE 69108070 T2 DK 441764 T3 EP 0441764 A1 ES 2071285 T3 IE 910369 A1 IL 97186 A JP 3003953 B2 JP 4211002 A US 5464807 A US 5652197 A ZA 9100811 A		15-04-1995 14-01-1993 08-08-1991 06-08-1991 20-04-1995 14-09-1995 22-05-1995 14-08-1991 16-06-1995 14-08-1991 14-08-1997 31-01-2000 03-08-1992 07-11-1995 29-07-1997 24-12-1991
US 5472455	A	05-12-1995		US 5441541 A		15-08-1995
WO 0020548	A	13-04-2000		US 6010996 A WO 0020548 A1		04-01-2000 13-04-2000
WO 0221916	A	21-03-2002		AU 9091301 A BR 0113911 A EP 1318720 A2 WO 0221916 A2 US 2004071653 A1		26-03-2002 01-07-2003 18-06-2003 21-03-2002 15-04-2004